

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-124777

⑫ Int. Cl.³
C 07 D 301/32

機別記号

庁内整理番号
7043-4C

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ エビクロロヒドリンを含まないグリシジル基含有生成物の製造方法

イランド・ワーウィツク・セダ
ー・ボンド・ドライブ39アバー
トメント12

⑮ 特願 昭58-7210

⑯ 出願人 テバ-ガイギー・アクチエンゲ
ゼルシャフト

⑰ 出願 昭58(1983)1月19日

スイス国バーゼル市クリベック
ストラーゼI41

優先権主張 ⑪ 1982年1月19日 ⑬ 米国(US)

⑭ 代理 人 弁理士 厚健美 外1名

⑭ 340674

⑮ 発明者 イエル・サム・サリー

アメリカ合衆国02866ロードア

明細書

1. 発明の名称

エビクロロヒドリンを含まないグリシジル基含有生成物の製造方法

第1項記載の方法。

(1) グリシジル基含有生成物をゼロないし180℃にて加熱し、そしてゼロないし180℃で多段ストリッピングに付す特許請求の範囲第1項記載の方法。

(2) 多段ストリッピングを0.3リバール以下の圧力で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 加熱したグリシジル基含有生成物を多段ストリッピング中に不活性ガスでバージする特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 不活性ガスが窒素である特許請求の範囲第1項記載の方法。

2. 特許請求の範囲

(1) 残留エビクロロヒドリンおよび関連揮発成分を東洋過剰量に含有する、グリシジル基含有生成物を該生成物の容易な流動を許すに十分であるが該生成物の熱分解を起すには不十分な温度、ゼロないし250℃に加熱し、生成物を充填塔または蒸発ストリッパー中でゼロないし250℃および133~666.5ミリバールで多段ストリッピングに付して、該加熱生成物中のエビクロロヒドリンおよび関連揮発成分レベルを100%より少なくするとよりなる、残留エビクロロヒドリンおよび関連揮発成分を実質上含まないグリシジル基含有生成物の製造方法。

(2) エビクロロヒドリンおよび関連揮発成分のレベルを10%より低くする特許請求の範囲

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱に弱いグリシジル生成物中の熱害エビクロロヒドリンレベルを、不活性ガスによるバージを併用もしくは併用せず多段ストリッピング塔を使用して、ゼロないし数%の非常に低い許容レベルまで低下させる方法に関するものである。

特開昭58-124777(2)

エピクロロヒドリンは、グリシジル生成物、例えばエポキシ樹脂の製造における重要な成分である。エピクロロヒドリンは発癌性も疑われている。死って、グリシジル生成物のエピクロロヒドリン量を残留エピクロロヒドリンによるあらゆる障害を最少限に抑止するためには、可能な限り低いレベルまで減少させることは、健康、安全および環境問題の上から緊急課題となっている。

グリシジル生成物からエピクロロヒドリンをストリッピングする従来方法には、蒸気ストリッピング、不活性ガスバージングまたは落^Fフィルム蒸発(Falling film evaporation)等がある。しかしながら、これらのいずれの方法も熱や加水分解に不安定な物質にとっては満足すべき方法ではない。蒸気ストリッピングは明らかに、水の存在下で高圧に不安定な生成物には使用できない。ガスのバージングまたは洗下フィルム蒸発は、熱に不安定な生成物のエピクロロヒドリンレベルを、許容するには未だ高過ぎる

間に不活性ガスによるバージングの併用を行なうことなく実施できる。しかしながら、多段ストリッピング過程の間に、残留エピクロロヒドリンおよび開速揮発成分を許容しうる低レベルまで除去することを容易ならしめるため、そのような不活性ガス好ましくは密閉ガスによるバージングを採用することが、しばしば好ましい。畢竟、不活性ガスバージングを用いるときは、同じ効果を得るため即ち、ストリッピング後の樹脂または生成物中の残留度の低エピクロロヒドリン量を得るために、不活性ガスバージングを行なわない場合より本発明の方法で最も効果を得るに要する温度は、30℃でも低くなる。

本発明の方法は、遊離エピクロロヒドリンまたは開速揮発性成分を含むエポキシ樹脂もしくはグリシジル含有生成物の任意のものに適用可能であるが、特に熱もしくは加水分解に不安定なグリシジル含有エポキシ樹脂もしくは生成物の製造に有用である。

したがって、熱や加水分解に安定な2,2-ビ

オキシに減少させうるに過ぎない。

本発明の目的は、多量(実験的には1000gもしくはそれ以上の)の残留エピクロロヒドリンおよび開速する揮発性成分を束ね含有する、グリシジル含有生成物を該生成物の容易な洗浄を許すに十分であるが該生成物の熱分解を避けるには不十分な温度、60ないし250℃、好ましくは60ないし180℃に加熱し、生成物を充填塔または蒸発ストリッパー中で60ないし250℃、好ましくは60ないし180℃および1.53~6665ミリバール、好ましくは8ミリバール以下で多段ストリッピングに付して、該加熱生成物中のエピクロロヒドリンおよび開速揮発性成分レベルを100ppmより少なく、好ましくは10ppmより少なく、しばしば実質的に0もしくは検出不可能レベルにすることとなる、残留エピクロロヒドリンおよび開速揮発性成分を実質上含まないグリシジル含有生成物(例えばエポキシ樹脂)の新規方法を提供することである。

本発明の方法は、多段ストリッピング過程の

ス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、アラルダイト(ARALDITE)4010のようなエポキシ樹脂に対しても本発明の方法は通用できるが、本発明の方法はN,N,O-トリグリシジル-アミノフェノール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メテレンジアニリン、トリグリシジルイソシアヌレートおよびN,N-ジグリシジル-5,5'-ジアルキルヒダントイン(例えばジメチルヒダントイン、メチルエチルヒダントイン、ニチルアミルヒダントインおよびベンタメチレンヒダントインのジグリシジル誘導体)のような熱および加水分解に安定性が小さい生成物について使用するとき特に有利である。

ストリッピング操作を行なう温度は、グリシジル基を含むエポキシ樹脂または生成物の安定性、エピクロロヒドリンがエポキシ樹脂または生成物に結合する強さ、および経済上の要求からの時間、エネルギー等を実際的に考慮することより規定される。温度と時間、樹脂または生成物がストリッパーを通過する速度(滞留時間)、

特開昭58-124777 (3)

通常もしくは他の不活性バージガスの相対流速、および減圧（真空）度の間には明らかに関連がある。エビクロロヒドリンを除去すべきエポキシ樹脂またはクリシジル基含有生成物によって、不活性バージガスをも使用するときはできる丈低い速度で、そして樹脂または生成物がストリッパーを通過する最大流速でしかもストリッピング後の樹脂または生成物に許容されるエビクロロヒドリンレベルに適合するような樹脂または生成物を生じるよう使用する純度を円滑に操作しうるような減圧で改削または生成物の熱分解を最小とからしめる最低温度を使用することが望まれる。

多段ストリッパーのタイプは特定のものに限定されない。任意の充填塔または真空ストリッパーで多段ストリッピング能を有するものが本発明の方法に使用できる。

都合良く使用しうるストリッパーは、実施例5～8で使用する理論段数2～6のアーティザン・インダストリーズ社(Artisan Industries) 製

に入れた。

次いで、グラスコおよびその内容物は、エポキシ樹脂またはクリシジル基含有生成物を容易に洗浄せしめるに十分であるが、熱分解を起すには不十分な程度に加熱した。この温度は充填カラム内の保持温度および加熱塩素バージガスの温度と同じである。加熱塩素バージガスをカラムに導きシステムを535ミリバールの負圧に保つ。クリシジル基を含む加熱生成物を実力供給により充填カラム内に通過させた。

ストリッピングされた生成物は作業時間および樹脂もしくは生成物の重量を測定して決定した流速で充填カラムの底から回収した。流速を所望レベルに調節するには、底部排出^部ラスコの流量バルブを用いた。

ストリッピングされたクリシジル基含有生成物は、このストリッピング工程の効率を調べるために、エビクロロヒドリン量を分析した。分析完了後、ストリッピングされたクリシジル基含有物質もしくは生成物は、エビクロロヒドリン

のコンティニュアル・ベキュウム・ストリッパー(Continuous Vacuum Stripper)である。本発明の方法はこの特定のストリッパーに限定されず、実施例1～4においては比較的初步的な充填カラムを使用して良好な結果を得ている。

実施例1～4

直径1.27cmのジャケット付垂直カラムに細かいワイヤーメッシュを45.72cmの高さまで充填した。このカラムに設けられたジャケットには、適度を調節したポリエチレンクリコールを接着して、カラム内を所望温度に保持した。カラムは真空ゲージを有する真空瓶およびカラム底部に加熱塩素をバージガスとして導入する入口を有する。瓶は外部熱源によりカラム底部に加熱し、留液ガスの流速は流量計および調節バルブによってセニターおよび調節する。

エビクロロヒドリンを2000ppmを越えて有するクリシジル基含有生成物を、充填カラムの頂部に接続するサーモウェーブ・コントロール・マントルを具備する底部排出^部100mlプラスコ

を1.0mmより少なくするため必需とされる回数だけ、充填カラムに繰返し通過させた。

第1表に4種の異なる出発物質を用いたストリッピング実験における、エビクロロヒドリンレベルを1.0mmより少なくするに要するカラム通過回数を示す結果を示す。

第1表 エビクロロヒドリン濃度 (pp) 剤カラム
通過回数

実験番号	2			
	A	B	C	D
溶質もしくは生成物*				
温度(℃)	150	120	120	120
N ₂ /溶質(生成物)の比 (g/g)	0.10	0.15	0.10	0.15
溶脂速度(g/分)	89	81	115	63
0	5176	2862	3800	2269
1	1657	1548	1840	1025
2	629	747	1270	502
3	178	410	940	328
4	95	262	515	250
5	35	104	522	65
6	28	53	581	79
7	4	31	285	50
8	0	18	240	40
9		13	167	21
10		9	95	31
11			90	1
12			58	
13			42	
14			50	
15			17	
16			6	

* A=2,2'-ビス(4-グリジルオキシフェニル)プロパン
B=N,N-ジグリジル-5,5-ペンタメチレンヒドントイン
C=N,N,O-トリグリジル-ρ-アミノフェノール
D=N,N,N,N-テトラグリジル-4,4'-メタレンジアリル

トリッピングに付した。このストリッパーは、直角 50°傾斜および理論段数 2.6 を有する。

ストリッパーは最高 6 ミリバルの圧力をおよび膜ストリッパー内でストリッピングされる物質の滞留時間を十分より短かくして行なった。

多段ストリッピングの結果を第 2 表ないし第 5 表に示す。

特開昭58-124777(4)

エビクロロヒドリン量を軽容レベルに低下せしめるための充填カラム通過回数は、クリジル基含有樹脂もしくは生成物の性質により異なる。

短かいカラムに多段回通過させることは、長いカラムに少數回通過させることと異質的に同じであることは明らかである。同様に、低い操作圧力(高圧真空)使用は薄層エビクロロヒドリンレベルの減少を助長するであろう。

溶媒と生成物との操作係数比は、カラムのあふれ防止のため第 1 段に記載したレベルに調節した。樹脂もしくは生成物のカラム内の滞留時間は流速によって異なるが、カラム 1 回通過当たり 6 分ないし 9.0 秒であった。

実施例 5-6

実施例 1-4 の方法と基本的に同じ方法を使用して、エビクロロヒドリンを 44%ないし 20.50% 含有する 4 種の物質をアーナイザン・インダストリーズ社製の大型コンティニュアス・パルスカラム・ストリッパーを一回通過させる多段ス

実施例 5 溶質(℃)	溶脂速度 N ₂ /溶質 (g/g 時間) (重音比)	原科樹脂量 [kg]	エビクロロヒドリン の樹脂 の樹脂 の樹脂 の樹脂	
			エビクロロヒドリン の樹脂 の樹脂 の樹脂 の樹脂	ストリッピング の樹脂 の樹脂 の樹脂 の樹脂
122	4.158	0	3180	140
124	4.136	0.053	3.000	9.6
124	4.224	0.158	2500	22
122	2.554	0.274	2200	1
137	6.542	0	2600	18
137	3.544	0.0625	2600	13
154	4.620	0.144	2100	9
136	2.596	0.25	1800	なし
199	5.146	0	1800	9
150	5.236	0.042	1800	なし
151	5.176	0.125	1800	9

*ストリッピング後の樹脂にエビクロロヒドリンが検出されない

第4表 N,N,N',N'-テトラグリジル-L,L-アミノフェノール
ストリッピング

実施例7	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)	エピクロロヒドリン 含 有 量 (wt%)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)			
6	121	6.204	0	2900	750	6	0.07	2610	0.25	6300	54
6	122	5.214	0.125	2800	850	b	103	114.6	0.6	5500	57
c	121	4.136	0.159	2700	970	c	106	80.2	0.75	5300	14
d	122	3.564	0.186	2700	490	d	106	116.6	1.0	5300	10
e	122	2.222	0.33	2600	140	e	121	512.6	0	5900	78
f	121	1.210	0.545	2500	680	f	122	50.60	0.13	5500	25
g	135	4.642	0	2400	410	g	121	54.32	0.19	5500	13
h	155	4.852	0.156	2400	500	h	122	20.24	0.55	3449	7
i	135	3.608	0.186	2400	390	i	121	10.12	0.65	3400	なし*
j	135	1.166	0.6	2400	150	j	134	42.94	3	3300	29
k	150	4.906	0	2400	220	k	136	49.66	0.45	3300	20
l	150	4.708	0.048	2400	240	l	135	42.06	0.14	3300	7
m	149	2.618	0.136	2300	210	m	135	5.586	0.19	5300	8
n	150	1.782	0.375	2200	150	n	154	2.268	0.29	6300	1

第4表 つづき

実施例7	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)	エピクロロヒドリン 含 有 量 (wt%)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)			
o	162	5.412	0	2200	110	p	151	50.38	0	3300	4
o	160	4.793	0.045	2100	110	q	150	48.84	0.045	3300	2
r	151	4.554	0.046	151	4.554	r	151	0.046	3300	4	
s	149	4.730	0.136	149	4.730	s	149	0.136	3300	なし*	

*ストラッピング後の生成物にエピクロロヒドリンは検出されない

第3表 N,N-O-トリグリシンジル-L,L-アミノフェノーハード
ストリッピング

実施例4	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)	エピクロロヒドリン 含 有 量 (wt%)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)			
a	121	6.204	0	2900	750	b	103	114.6	0.6	5500	57
c	122	5.214	0.125	2800	850	c	106	80.2	0.75	5300	14
d	122	4.136	0.159	2700	970	d	106	116.6	1.0	5300	10
e	122	3.564	0.186	2700	490	e	106	512.6	0	5900	78
f	121	2.222	0.33	2600	140	f	121	50.60	0.13	5500	25
g	121	1.210	0.545	2500	680	g	122	54.32	0.19	5500	13
h	135	4.642	0	2400	410	h	121	20.24	0.55	3449	7
i	135	3.608	0.186	2400	390	i	121	10.12	0.65	3400	なし*
j	135	1.166	0.6	2400	150	j	134	42.94	3	3300	29
k	150	4.906	0	2400	220	k	136	49.66	0.45	3300	20
l	150	4.708	0.048	2400	240	l	135	42.06	0.14	3300	7
m	149	2.618	0.136	2300	210	m	135	5.586	0.19	5300	8
n	150	1.782	0.375	2200	150	n	154	2.268	0.29	6300	1

特開昭58-124777(5)

実施例4	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)	エピクロロヒドリン 含 有 量 (wt%)	生成物速度 (kg/時間)	N ₂ /生成物 (重量比)	原科生成物 含 有 量 (wt%)			
o	151	5.038	0	5038	0	p	151	47.30	0	5500	4
p	151	4.730	0	4730	0	q	150	48.84	0.045	3300	2
q	150	4.554	0.046	4554	0.046	r	151	0.046	3300	4	
r	151	4.554	0.046	4554	0.046	s	149	4.730	0.136	3300	なし*

特開昭58-124777(6)

N,N,N',N'-テトラグリシンジル-6,6'-メチレンジアミンについて、残留エピクロロヒドリンのストリッピングは困難であった。実施例7のpおよびq示したとおり(第4表)、エピクロロヒドリンレベルは150ppmおよび留液ノ生成物重量比0.375において2200ppmから150ppmに、そして162℃で不活性ガスバージングを行なわないと2200ppmから110ppmに減少した。第1段のデータは、さらに高い留液、より多い段数、より高い留液比率もしくはこれらの適当な組合せで、残留エピクロロヒドリンを10ppmより少くすることが出来ることを示している。

実施例6pおよび7のストリッピング生成物の分析は、これらの無感受性生成物は粘度および加水分解されうる塩素量を除く全ての主反応点から原料生成物に比べて変化していないことを示している。外観、水分量およびエポキシ価が実質上同一であるから、粘度(上界)および加水分解されうる塩素量(下界)の変化は、ス

第5表 トリグリシンジルイソシアヌレートのストリッピング

実施例6 検 計(℃)	生分解度 N _r /生分解 (重量比)	含 水 量 (ppm)	原料生成物		ストリッピング 率の生成物
			エピクロロヒドリン	水	
12.6	12.54	0	44.7	111	
12.6	16.94	0.011	44.7	183	
13.5	4.706	0.006	44.7	92	
12.2	2.04	0	44.7	95	
16.0	6.160	0	44.7	25	
14.3	19.14	0	44.7	12	
13.9	12.82	0.144	44.7	7	
15.2	15.62	0.220	44.7	4	
16.6	110.44	0	20.050	459	
16.7	8.844	0	20.050	152	
16.4	12.16	0	20.050	12	
14.5	13.20	0.130	20.050	9	
14.2	1.116	0.294	20.050	15	
15.7	82.50	0.042	20.050	89	
16.1	9.564	0.045	20.050	55	

トリッピング前の生成物中のエピクロロヒドリン量の減少によると考えられる。

同様に、実施例8pおよび8tのストリッピング生成物の分析は、ストリッピング操作がストリッピング後の生成物の品質に影響していないことを示している。原料のトリグリシンジルイソシアヌレートおよびストリッピング生成物の性質は、後者の揮発性成分多くが大巾に低下して残留エピクロロヒドリンが除去されたことを示す以外は、実質的に同一であった。

特許出願人

チバ・ガイギー アタナエンゲセルシャフト

代理人 勝 美



(略記1名)